



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 369 808 B1**

(12) **EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**

(45) Date of publication and mention  
of the grant of the patent:  
12.06.1996 Bulletin 1996/24

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B32B 27/32**, B65D 65/40

(21) Application number: 89311922.2

(22) Date of filing: 17.11.1989

(54) **Multi-layer film structure for packaging and bags made therefrom**

Mehrschichtfolienstruktur zum Verpacken und daraus hergestellte Beutel

Structure de feuille multicouche pour emballages fabriqués à partir de ces feuilles

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priority: 18.11.1988 GB 8827023

(43) Date of publication of application:  
23.05.1990 Bulletin 1990/21

(73) Proprietor: W.R. Grace & Co.-Conn.  
New York New York 10036 (US)

(72) Inventors:  
• Parnell, Colin D.,  
I21038 VA (IT)

• Fornasiero, Tito A.,  
I-20017 RHO Milan (IT)

(74) Representative: Bentham, Stephen et al  
J.A. KEMP & CO.  
14 South Square  
Gray's Inn  
London WC1R 5LX (GB)

(56) References cited:  
EP-A- 0 292 894                      US-A- 4 640 856

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

**EP 0 369 808 B1**

## Description

This invention relates to flexible thermoplastic multi-layer shrinkable film structures useful in packaging and to bags or pouches made therefrom. In particular, the invention relates to such film structures having improved processing properties.

Preparation of multi-layer films is nowadays a widespread technique used to provide packaging films having a combination of desirable properties such as good heat sealability and good seal resistance, satisfactory heat shrinking properties and sometimes good oxygen barrier properties, when the film is to be used in packaging and preserving perishable foodstuffs.

Usually, such multi-layer films comprise at least a heat sealing layer arranged innermost in use, a core oxygen barrier layer and an outer thermoplastic layer. One or more additional thermoplastic layers can be present, which together with the outer thermoplastic layer perform generally as structural layers conferring upon the film mechanical strength and resistance to abuse during use.

From EP-A-217,252 packaging films are known comprising at least a heat sealing layer of very low density polyethylene (VLDPE), a core oxygen barrier layer and one or more thermoplastic polymeric layers in particular of olefin homo- or co-polymers. These films have good shrink characteristics in terms of high percentage shrink and high tolerated shrink temperatures.

EP-A-0,292,894 discloses a multi-layer packaging film comprising heat sealing layers of VLDPE on both sides of an oxygen barrier core layer with one or two outer layers of thermoplastic polymer or copolymer.

From U.S. Pat. No. 4,640,856 multilayer films are known comprising, in addition to a heat sealing VLDPE layer and an oxygen barrier layer, at least a further outer VLDPE layer.

While the films disclosed in EPA-217 252 were shown to have very advantageous shrink characteristics, they also exhibited certain drawbacks related to their processing properties. In particular, when produced according to a usual practice, in the form of tubular film structures, they showed curl formation leading to certain problems in the manufacturing of side sealed bags. The curling effect noted with this prior art film could be possibly due to the following fact. Surprisingly, VLDPE, while having a melting point of about 120-125°C, can be oriented out of hot water at 90-95°C. Most other polyolefins (such as EVA) are oriented at a temperature much closer to their melting point, i.e. around 5°C below M.P.. A multi-layer film comprising both VLDPE and another polyolefin layer and which is oriented out of hot water shows a "curling" effect which is thought to occur because the "orientation energy" of the different materials is "unbalanced". The curling effect manifests itself if for example the tubing is cut transversely or longitudinally, by showing a tendency to curl inwards at the point of cutting.

On the other hand, films produced according to US 4,640,856 and having an outer VLDPE thermoplastic layer showed some processing difficulties due mostly to a certain tendency to stick to the jaws of the sealing equipment used at the point of packaging (i.e. by the customer), particularly when packaging products of low unit weight (e.g. less than 1 kg).

It is an object of the present invention to provide a multi-layer film structure having improved processing properties, and in particular such film structures which are curl-free allowing straightforward production of side-sealed bags.

It is a further object of the present invention to provide curl-free multi-layer films which do not reveal any tendency to stick to the jaws of the heat sealing equipment at the point of packaging and can thus easily be used on high speed automatic packaging equipment.

It is still another object of the present invention to provide multi-layer films and bags which have a combination of good processing and heat shrink properties.

The above and still further objects are achieved by the present invention which provides a thermoplastic multi-layer packaging film with improved processing properties comprising at least a heat sealing layer of very low density polyethylene having a density of below 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), a core oxygen barrier layer which is selected from polyvinylidene chloride (PVDC) and ethylene/vinyl alcohol copolymers (EVOH) and an outer thermoplastic layer, characterized in that said film further comprises an intermediate layer of VLDPE interposed between said oxygen barrier and said outer thermoplastic layer and wherein said outer thermoplastic layer is selected from linear low density polyethylene with a density above 920 kg/m<sup>3</sup>, linear high density polyethylene, ethylene copolymers comprising ethylene/vinyl acetate (EVA) and ethylene/alkyl acrylate copolymers wherein the alkyl group has 1 to 8 carbon atoms, ethylene/acrylic acid copolymers and ionomeric polymers. In a particular embodiment, the film further comprises at least one additional such thermoplastic layer arranged between said heat sealing VLDPE layer and said core oxygen barrier layer.

The VLDPE polymer useful in the multi-layer film of the present invention is similar to that disclosed in the above mentioned EP-A-217,252, i.e. it comprises copolymers of ethylene with about 10 to 25% by weight of an alpha-olefin having 4 to 8 carbon atoms, such copolymers having a very low density of below 920 kg/m<sup>3</sup>.

The VLDPE layers useful in the present invention can comprise either a VLDPE polymer as defined above, or a blend thereof with up to 50% by weight of the respective layer, of a further polymer compatible with VLDPE. Such further polymer can be selected from the group comprising linear low density polyethylene (LLDPE), linear high density poly-

ethylene (LHDPE), low density polyethylene (LDPE), ethylene/vinylacetate (EVA) copolymer, acid modified EVA, polypropylene, ethylene/propylene copolymers, ionomers and ethylene/ C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl acrylate copolymers.

Such VLDPE polymers have been also disclosed in EP-A-120503 or in *Plastics Technology*, September 1984, pg. 113 or October 1984, pg. 13.

The thermoplastic layer(s) included in the film of the invention can be made of linear low density polyethylene (LLDPE) with a density above 920 kg/m<sup>3</sup>, linear high density polyethylene (LHDPE), and ethylene copolymers such as ethylene vinyl acetate (EVA), ethylene/alkylacrylate copolymers wherein the alkyl moiety has 1 to 8 carbon atoms, for example ethylene/butyl acrylate (EBA), ethylene/acrylic acid (EAA) copolymers or ionomeric polymers.

The outer and said at least one additional thermoplastic layer may be identical or different and are preferably selected from EVA copolymers with a vinyl acetate content of 4 to 30% by weight of the copolymer.

The oxygen barrier layer useful in the present invention can comprise polyvinylidene chloride (PVDC) or an ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymer, but preferably PVDC.

It has been found that with the preferred barrier layer of PVDC the bond between PVDC and the intermediate VLDPE layer is surprisingly good (on average over 40g/25mm), and consistently better than that between PVDC/EVA in conventional multi-layer films, where the vinyl acetate content in EVA is nominally of 8 to 10% by weight.

Thus, according to a preferred embodiment thereof, the film of the invention comprises the following layers: a VLDPE heat sealant/a thermoplastic layer/a PVDC barrier layer/ a VLDPE intermediate layer/an outer thermoplastic layer.

According to a further embodiment of the inventive film it comprises a VLDPE sealant layer/a thermoplastic layer/a conventional adhesive layer/ an EVOH barrier layer/ an adhesive layer/a VLDPE intermediate layer/an outer thermoplastic layer. Alternatively a blend of VLDPE and a polymer which has a good bond to EVOH may be used between EVOH and the outer thermoplastic layer.

The polymer used as an adhesive layer or in a blend with VLDPE in order to confer a good bond to EVOH can comprise a modified copolymer obtained by modifying a copolymer of ethylene with a vinyl carboxylate (e.g. vinyl acetate) or an acrylic ester (such as EVA or EAA copolymers) with an ethylenically unsaturated carboxylic acid or an acid anhydride thereof or a polymeric material obtained by further modifying the modified copolymer with a metal compound, as is known.

The multi-layer film according to the invention can be prepared by conventional coextrusion techniques. According to one embodiment of the invention the ethylene copolymer forming the sealing layer may be cross-linked by chemical or physical means in order to improve its shrink characteristics and mechanical properties. However such cross-linking is not necessary since very satisfactory packaging film is also obtained without cross-linking. If cross-linking is carried out by some physical means such as high-energy electrons, and PVDC is used as the oxygen barrier layer, the cross-linking should take place prior to the lamination of the core layer to the sealing layer (or to the sealing and other additional interposed thermoplastic layers) since PVDC may suffer when exposed to high energy electrons. The entire multi-layer film may be cross-linked if instead of PVDC an EVOH barrier layer is used.

The films, as coextruded or laminated, are usually oriented in longitudinal and transversal direction to obtain the desired shrink properties in a film which is biaxially stretched thereby rendering it heat shrinkable. If a tubular film is produced by extrusion the orientation may be effected using the known air bubble method and further stretching the film by pulling. Alternatively, orientation may be achieved by deep drawing of a planar film.

The film so obtained can be used for packaging as such or bags can be prepared therefrom by cutting suitable lengths and sealing them at least along two portions thereof arranged with the respective VLDPE heat sealing layers facing each other.

The following examples set forth in the Table given hereinbelow show various multi-layer film structures according to the present invention and their processing performances in comparison with two reference films prepared

TABLE EXAMPLES AND COMPARATIVE EXAMPLE

	SEAL LAYER	ADDITIONAL THERMOPLASTIC LAYER(S)	BARRIER LAYER	OTHER LAYER(S)	OUTER LAYER	CURL	SHRINK % LD TD	STICKING TO CUSTOMER EQUIPMENT
REFERENCE STRUCTURE 1	VLDPE	EVA1	PVDC		EVA1	YES	32 44	NO
REFERENCE STRUCTURE 2	VLDPE	EVA1	PVDC		VLDPE	NO	30 42	YES
EXAMPLE 1	VLDPE	EVA1	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	30 42	NO
" 2	VLDPE	EVA1/ EVA2	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	35 48	NO
" 3	VLDPE	EVA2/IONOMER/EVA2	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	35 48	NO
" 4	VLDPE	EBA	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	33 45	NO
REFERENCE STRUCTURE 3	VLDPE+EBA	EVA1	PVDC		EVA1	YES	32 44	NO
REFERENCE STRUCTURE 4	VLDPE+EBA	EVA1	PVDC		VLDPE	NO	30 42	YES
EXAMPLE 5	VLDPE+EBA	EVA1	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	30 42	NO
" 6	VLDPE+EBA	EVA1/ EVA2	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	35 48	NO
" 7	VLDPE+EBA	EVA2/SURLYN/ EVA2	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	35 48	NO
" 8	VLDPE+EBA	EBA	PVDC	VLDPE	EVA1	NO	33 45	NO
" 9	VLDPE+EVA	EVA1/ADHESIVE	EVOH	VLDPE+ADHESIVE	EVA1	NO	22 30	NO

## NOTES

LD: Longitudinal direction - TD: Transverse direction

EVA 1: E/95VA

EVA2: E/ 10% VA

EBA: E/ 7% Bu tyl acrylate

As it clearly appears from the above examples the multi-layer film according to the present invention achieves a notable improvement of processing characteristics in that it avoids both curl formation and sticking problems during manufacturing and during heat sealing, the latter step being carried out on the customer's sealing and packaging equip-

ment. Furthermore, the bond between the PVDC barrier and intermediate VLDPE layers results to be surprisingly good, thus improving the abuse strength and delamination resistance of the whole multi-layer structure.

The film of the invention preferably comprises at least a VLDPE sealing layer, a core oxygen barrier PVDC layer, an intermediate VLDPE layer, and an outer EVA layer. A film in which the PVDC is replaced by EVOH and adhesive layers are interposed between said EVOH layer and the layers adjacent thereto is also preferred. Also preferred is a film comprising at least a VLDPE heat sealant, an adhesive layer, a core oxygen barrier EVOH layer, an intermediate layer comprising a blend of VLDPE and an adhesive polymer and an outer EVA layer.

## Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, ES, GR, LI, LU, NL, SE

1. A thermoplastic multi-layer packaging film with improved processing properties comprising at least a heat sealing layer of very low density polyethylene having a density of below 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), a core oxygen barrier layer which is selected from polyvinylidene chloride (PVDC) and ethylene/vinyl alcohol copolymers (EVOH) and an outer thermoplastic layer, characterized in that said film further comprises an intermediate layer of VLDPE interposed between said oxygen barrier and said outer thermoplastic layer, and wherein said outer thermoplastic layer is selected from linear low density polyethylene with a density above 920 kg/m<sup>3</sup>, linear high density polyethylene, ethylene copolymers comprising ethylene/vinyl acetate (EVA) and ethylene/alkyl acrylate copolymers wherein the alkyl group has 1 to 8 carbon atoms, ethylene/acrylic acid copolymers and ionomeric polymers.
2. The film of claim 1 characterised in that it comprises at least one additional thermoplastic layer arranged between said heat sealing and said barrier layers, which additional thermoplastic layer is selected from linear low density polyethylene with a density above 920 kg/m<sup>3</sup>, linear high density polyethylene, ethylene copolymers comprising ethylene/vinyl acetate (EVA) and ethylene/alkyl acrylate copolymers wherein the alkyl group has 1 to 8 carbon atoms, ethylene/acrylic acid copolymers and ionomeric polymers.
3. The film of claim 1 or 2, wherein the ethylene/alkyl acrylate copolymer is ethylene/butyl acrylate (EBA).
4. The film of claim 1, 2 or 3, wherein said oxygen barrier layer is PVDC.
5. The film of any one of claims 1 to 4, wherein said outer thermoplastic layer and said at least one additional thermoplastic layer are each independently selected from ethylene/vinyl acetate copolymers having a vinyl acetate content of 4 to 30% by weight.
6. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealing layer, a core oxygen barrier PVDC layer, an intermediate VLDPE layer, and an outer EVA layer.
7. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealing layer, a core oxygen barrier EVOH layer, an intermediate VLDPE layer, an outer EVA layer, and adhesive layers interposed between said EVOH layer and the layers adjacent thereto.
8. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealant, an adhesive layer, a core oxygen barrier EVOH layer, an intermediate layer comprising a blend of VLDPE and an adhesive polymer, and an outer EVA layer.
9. The film of claim 7 or 8, wherein said adhesive polymer and said adhesive layer comprise a modified copolymer obtained by modifying a copolymer of ethylene and a vinyl carboxylate or an acrylic ester with an ethylenically unsaturated carboxylic acid or an acid anhydride thereof or by further modifying said modified copolymer with a metal compound.
10. The film of any one of claims 1 to 9, wherein the VLDPE layers comprise a VLDPE polymer selected from ethylene alpha-olefin copolymers comprising 10 to 25% by weight of at least one alpha-olefin having 4 to 8 carbon atoms per molecule.
11. The film of claim 10, wherein said VLDPE layers comprise a blend of said VLDPE polymer with up to 50% by weight, based on said layer, of a further polymer compatible with the VLDPE polymer which is selected from linear low density polyethylene (LLDPE), linear high density polyethylene (LHDPE), low density polyethylene (LDPE), ethylene/vinyl acetate (EVA) copolymers, acid modified EVA, polypropylene, ethylene/propylene copolymers, ionomers and ethylene/C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylate copolymers.

12. The film of claim 1 which has been biaxially stretched whereby rendering it heat-shrinkable.
13. A bag formed from the film of any one of claims 1 to 12, by sealing together at least two portions thereof arranged with said heat sealing VLDPE layers facing each other.

**Claims for the following Contracting States : DE, FR, GB, IT**

1. A thermoplastic multi-layer packaging film with improved processing properties comprising at least a heat sealing layer of very low density polyethylene having a density of below 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), a core oxygen barrier layer which is selected from polyvinylidene chloride (PVDC) and ethylene/vinyl alcohol copolymers (EVOH) and an outer thermoplastic layer, characterized in that said film further comprises an intermediate layer of VLDPE interposed between said oxygen barrier and said outer thermoplastic layer; and  
comprises at least one additional thermoplastic layer arranged between said heat sealing VLDPE layer and said core oxygen barrier layer, and  
wherein said outer thermoplastic layer and said at least one additional thermoplastic layer are independently selected from linear low density polyethylene with a density above 920 kg/m<sup>3</sup>, linear high density polyethylene, ethylene copolymers comprising ethylene/vinyl acetate (EVA) and ethylene/alkyl acrylate copolymers wherein the alkyl group has 1 to 8 carbon atoms, ethylene/acrylic acid copolymers and ionomeric polymers.
2. The film of claim 1, wherein the ethylene/alkyl acrylate copolymer is ethylene/butyl acrylate (EBA).
3. The film of claim 1 or 2, wherein said oxygen barrier layer is PVDC.
4. The film of any one of claims 1 to 3, wherein said outer thermoplastic layer and said at least one additional thermoplastic layer are each independently selected from ethylene/vinyl acetate copolymers having a vinyl acetate content of 4 to 30% by weight.
5. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealing layer, a core oxygen barrier PVDC layer, an intermediate VLDPE layer, and an outer EVA layer.
6. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealing layer, a core oxygen barrier EVOH layer, an intermediate VLDPE layer, an outer EVA layer, and adhesive layers interposed between said EVOH layer and the layers adjacent thereto.
7. The film of claim 1 comprising at least a VLDPE heat sealant, an adhesive layer, a core oxygen barrier EVOH layer, an intermediate layer comprising a blend of VLDPE and an adhesive polymer, and an outer EVA layer.
8. The film of claim 6 or 7, wherein said adhesive polymer and said adhesive layer comprise a modified copolymer obtained by modifying a copolymer of ethylene and a vinyl carboxylate or an acrylic ester with an ethylenically unsaturated carboxylic acid or an acid anhydride thereof or by further modifying said modified copolymer with a metal compound.
9. The film of any one of claims 1 to 8, wherein the VLDPE layers comprise a VLDPE polymer selected from ethylene alpha-olefin copolymers comprising 10 to 25% by weight of at least one alpha-olefin having 4 to 8 carbon atoms per molecule.
10. The film of claim 9, wherein said VLDPE layers comprise a blend of said VLDPE polymer with up to 50% by weight, based on said layer, of a further polymer compatible with the VLDPE polymer which is selected from linear low density polyethylene (LLDPE), linear high density polyethylene (LHDPE), low density polyethylene (LDPE), ethylene/vinyl acetate (EVA) copolymers, acid modified EVA, polypropylene, ethylene/propylene copolymers, ionomers and ethylene/ C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylate copolymers.
11. The film of claim 1 which has been biaxially stretched whereby rendering it heat-shrinkable.
12. A bag formed from the film of any one of claims 1 to 11, by sealing together at least two portions thereof arranged with said heat sealing VLDPE layers facing each other.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, ES, GR, LI, LU, NL, SE

- 5 1. Thermoplastische Mehrschichten-Verpackungsfolie mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften, die mindestens eine Heißsiegelschicht aus Polyethylen mit sehr niedriger Dichte mit einer Dichte von unter 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), eine Sauerstoffsper-Kernschicht, die ausgewählt ist aus Polyvinylidenchlorid (PVDC) und Ethylen-/Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH), und eine thermoplastische Außenschicht umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie ferner eine Zwischenschicht aus VLDPE zwischen der Sauerstoffsper- und der thermoplastischen Außenschicht umfaßt, wobei die thermoplastische Außenschicht aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte mit einer Dichte von mehr als 920 kg/m<sup>3</sup>, linearem Polyethylen mit hoher Dichte, Ethylen-Copolymeren umfassend Ethylen-/Vinylacetat- (EVA-) und Ethylen-/Alkylacrylat-Copolymeren, bei denen die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, Ethylen-/Acrylsäure-Copolymeren und Ionomerpolymeren ausgewählt ist.
- 10 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine zusätzliche thermoplastische Schicht zwischen der Heißsiegelschicht und den Sperrschichten umfaßt, wobei die zusätzliche thermoplastische Schicht aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte mit einer Dichte von mehr als 920 kg/m<sup>3</sup>, linearem Polyethylen mit hoher Dichte, Ethylen-Copolymeren umfassend Ethylen-/Vinylacetat- (EVA-) und Ethylen-/Alkylacrylat-Copolymeren, bei denen die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, Ethylen-/Acrylsäure-Copolymeren und Ionomerpolymeren ausgewählt ist.
- 15 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Ethylen-/Alkylacrylat-Copolymer Ethylen-/Butylacrylat (EBA) ist.
- 20 4. Folie nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei der die Sauerstoffsper-Kernschicht PVDC ist.
- 25 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die thermoplastische Außenschicht und die mindestens eine zusätzliche thermoplastische Schicht jeweils unabhängig voneinander aus Ethylen-/Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 4 bis 30 Gew.-% ausgewählt sind.
- 30 6. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißsiegelschicht, eine PVDC-Sauerstoffsper-Kernschicht, eine VLDPE-Zwischenschicht und eine EVA-Außenschicht umfaßt.
- 35 7. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißsiegelschicht, eine EVOH-Sauerstoffsper-Kernschicht, eine VLDPE-Zwischenschicht, eine EVA-Außenschicht und Klebeschichten umfaßt, die zwischen der EVOH-Schicht und den daran angrenzenden Schichten liegen.
- 40 8. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißversiegelung, eine Klebeschicht, eine EVOH-Sauerstoffsper-Kernschicht, eine Zwischenschicht, die eine Mischung aus VLDPE und einem Klebepolymer umfaßt, sowie eine EVA-Außenschicht umfaßt.
- 45 9. Folie nach Anspruch 7 oder 8, bei der das Klebepolymer und die Klebeschicht ein modifiziertes Copolymer umfassen, das durch Modifizieren eines Copolymers aus Ethylen und einem Vinylcarboxylat oder einem Acrylester mit einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einem Anhydrid davon oder durch weiteres Modifizieren des modifizierten Copolymers mit einer Metallverbindung erhalten worden ist.
- 50 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die VLDPE-Schichten ein VLDPE-Polymer umfassen, das aus Ethylen-/α-Olefin-Copolymeren ausgewählt ist, die 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines α-Olefins mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfassen.
- 55 11. Folie nach Anspruch 10, bei der die VLDPE-Schichten eine Mischung des VLDPE-Polymers mit bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Schicht, eines weiteren Polymers umfassen, das mit dem VLDPE-Polymer kompatibel ist und aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), linearem Polyethylen mit hoher Dichte (LHDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), Ethylen-/Vinylacetat-(EVA)-Copolymeren, säuremodifiziertem EVA, Polypropylen, Ethylen-/Propylen-Copolymeren, Ionomeren und Ethylen-/C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat-Copolymeren ausgewählt ist.
12. Folie nach Anspruch 1, die biaxial gestreckt wurde, wodurch ihr Warmschrumpffähigkeit verliehen wurde.

13. Beutel, der aus der Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde, indem mindestens zwei Teile davon miteinander verschweißt wurden, die so angeordnet waren, daß sich die VLDPE-Heißsiegelschichten gegenüberlagern.

5 Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : DE, FR, GB, IT

1. Thermoplastische Mehrschichten-Verpackungsfolie mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften, die mindestens eine Heißsiegelschicht aus Polyethylen mit sehr niedriger Dichte mit einer Dichte von unter 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), eine Sauerstoffsperre-Kernschicht, die ausgewählt ist aus Polyvinylidenchlorid (PVDC) und Ethylen-/Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH), und eine thermoplastische Außenschicht umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie ferner eine Zwischenschicht aus VLDPE zwischen der Sauerstoffsperre- und der thermoplastischen Außenschicht sowie mindestens eine zusätzliche thermoplastische Schicht zwischen der Heißsiegel-VLDPE- und der Sauerstoffsperre-Kernschicht umfaßt, wobei die thermoplastische Außenschicht und die mindestens eine zusätzliche thermoplastische Schicht unabhängig voneinander aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte mit einer Dichte von mehr als 920 kg/m<sup>3</sup>, linearem Polyethylen mit hoher Dichte, Ethylen-Copolymeren umfassend Ethylen-/Vinylacetat- (EVA-) und Ethylen-/Alkylacrylat-Copolymeren, bei denen die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, Ethylen-/Acrylsäure-Copolymeren und Ionomerpolymeren ausgewählt sind.
2. Folie nach Anspruch 1, bei der das Ethylen-/Alkylacrylat-Copolymer Ethylen-/Butylacrylat (EBA) ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Sauerstoffsperre-Schicht PVDC ist.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die thermoplastische Außenschicht und die mindestens eine zusätzliche thermoplastische Schicht jeweils unabhängig voneinander aus Ethylen-/Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 4 bis 30 Gew.-% ausgewählt sind.
5. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißsiegelschicht, eine PVDC-Sauerstoffsperre-Kernschicht, eine VLDPE-Zwischenschicht und eine EVA-Außenschicht umfaßt.
6. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißsiegelschicht, eine EVA-Sauerstoffsperre-Kernschicht, eine VLDPE-Zwischenschicht, eine EVA-Außenschicht und Klebeschichten umfaßt, die zwischen der EVOH-Schicht und den daran angrenzenden Schichten liegen.
7. Folie nach Anspruch 1, die mindestens eine VLDPE-Heißversiegelung, eine Klebeschicht, eine EVOH-Sauerstoffsperre-Kernschicht, eine Zwischenschicht, die eine Mischung aus VLDPE und einem Klebepolymer umfaßt, sowie eine EVA-Außenschicht umfaßt.
8. Folie nach Anspruch 6 oder 7, bei der das Klebepolymer und die Klebeschicht ein modifiziertes Copolymer umfassen, das durch Modifizieren eines Copolymers aus Ethylen und einem Vinylcarboxylat oder einem Acrylester mit einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einem Anhydrid davon oder durch weiteres Modifizieren des modifizierten Copolymers mit einer Metallverbindung erhalten worden ist.
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der die VLDPE-Schichten ein VLDPE-Polymer umfassen, das aus Ethylen-/α-Olefin-Copolymeren ausgewählt ist, die 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines α-Olefins mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfassen.
10. Folie nach Anspruch 9, bei der die VLDPE-Schichten eine Mischung des VLDPE-Polymers mit bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Schicht, eines weiteren Polymers umfassen, das mit dem VLDPE-Polymer kompatibel ist und aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), linearem Polyethylen mit hoher Dichte (LHDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), Ethylen-/Vinylacetat-(EVA)-Copolymeren, säuremodifiziertem EVA, Polypropylen, Ethylen-/Propylen-Copolymeren, Ionomeren und Ethylen-/C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat-Copolymeren ausgewählt ist.
11. Folie nach Anspruch 1, die biaxial gestreckt wurde, wodurch ihr Warmschumpffähigkeit verliehen wurde.
12. Beutel, der aus der Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurde, indem mindestens zwei Teile davon miteinander verschweißt wurden, die so angeordnet waren, daß sich die VLDPE-Heißsiegelschichten gegenüberlagern.



## Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, ES, GR, LI, LU, NL, SE

- 5 1. Film d'emballage multicouche thermoplastique avec des propriétés de traitement améliorées comprenant au moins une couche scellable à la chaleur de polyéthylène très faible densité ayant une densité inférieure à 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), une couche d'âme formant barrière à l'oxygène qui est choisie parmi le chlorure de polyvinylidène (PVDC) et les copolymères d'éthylène/vinyl alcool (EVOH) et une couche thermoplastique externe, caractérisé en ce que ledit film comprend en outre une couche intermédiaire de VLDPE interposée entre ladite couche barrière à l'oxygène et ladite couche thermoplastique externe, et ladite couche thermoplastique externe est choisie parmi le polyéthylène linéaire faible densité avec une densité supérieure à 920 kg/m<sup>3</sup>, le polyéthylène linéaire haute densité, les copolymères d'éthylène comprenant les copolymères d'éthylène/vinyl acétate (EVA) et éthylène/alkyl acrylate où le groupe alkyl possède de 1 à 8 atomes de carbone, les copolymères éthylène/acide acrylique et les polymères ionomères.
- 10 2. Film selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche thermoplastique additionnelle disposée entre ladite couche de scellement à la chaleur et ladite couche barrière, laquelle couche thermoplastique additionnelle est choisie parmi le polyéthylène linéaire faible densité avec une densité supérieure à 920 kg/m<sup>3</sup>, le polyéthylène linéaire haute densité, les copolymères d'éthylène comprenant les copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA) et éthylène/alkyl acrylate où le groupe alkyl possède de 1 à 8 atomes de carbone, les copolymères éthylène/acide acrylique et les polymères ionomères.
- 15 3. Film selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le copolymère éthylène/alkyl acrylate est l'éthylène/butyl acrylate (EBA).
- 20 4. Film selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que ladite couche barrière à l'oxygène est le PVDC.
5. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche thermoplastique externe et ladite au moins une couche thermoplastique additionnelle sont chacune indépendamment choisies parmi les copolymères éthylène/vinyl acétate ayant une teneur en vinyl acétate de 4 à 30 % en poids.
- 30 6. Film selon la revendication 1 comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche d'âme formant barrière à l'oxygène de PVDC, une couche intermédiaire de VLDPE, et une couche externe d'EVA.
7. Film selon la revendication 1 comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche d'âme formant barrière à l'oxygène d'EVOH, une couche intermédiaire de VLDPE, une couche externe d'EVA, et des couches adhésives interposées entre ladite couche EVOH et les couches qui lui sont adjacentes.
- 35 8. Film selon la revendication 1 comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche adhésive, une couche d'âme formant barrière à l'oxygène de EVOH, une couche intermédiaire comprenant un mélange de VLDPE et d'un polymère adhésif, et une couche externe d'EVA.
- 40 9. Film selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que ledit polymère adhésif et ladite couche adhésive comprennent un copolymère modifié obtenu en modifiant un copolymère d'éthylène et un vinyl carboxylate ou un ester acrylique avec un acide carboxylique éthyléniquement insaturé ou un anhydride d'acide de celui-ci, ou bien en modifiant encore ledit copolymère modifié avec un composé métallique.
- 45 10. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les couches de VLDPE comprennent un polymère de VLDPE choisi parmi les copolymères d'éthylène alpha-oléfine comprenant 10 à 25% en poids d'au moins une alpha-oléfine ayant de 4 à 8 atomes de carbone par molécule.
- 50 11. Film selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites couches de VLDPE comprennent un mélange dudit polymère VLDPE avec jusqu'à 50% en poids, sur la base de ladite couche, d'un autre polymère compatible avec le polymère VLDPE, qui est choisi parmi un polyéthylène linéaire faible densité (LLDPE), un polyéthylène linéaire haute densité (LHDPE), un polyéthylène faible densité (LDPE), des copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA), l'EVA modifié par un acide, le polypropylène, les copolymères éthylène/propylène, les ionomères et les copolymères éthylène/alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> acrylate.
- 55 12. Film selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a été étiré biaxialement grâce à quoi il est rendu rétrécissable à la chaleur.

13. Sac formé à partir du film selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, par scellement d'au moins deux parties du sac disposées de telle façon que lesdites couches VLDPE de scellement à la chaleur soient en regard l'une de l'autre.

5 **Revendications pour les Etats contractants suivants : DE, FR, GB, IT**

1. Film d'emballage thermoplastique multicouche avec des propriétés de traitement améliorées comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de polyéthylène très faible densité ayant une densité inférieure à 920 kg/m<sup>3</sup> (VLDPE), une couche d'âme formant barrière à l'oxygène qui est choisie parmi du chlorure de polyvinylidène (PVDC) et des copolymères d'éthylène/vinyl alcool (EVOH) et une couche thermoplastique extérieure, caractérisé en ce que ledit film comprend en outre une couche intermédiaire de VLDPE interposée entre ladite couche barrière à l'oxygène et ladite couche thermoplastique extérieure ; et il comprend au moins une couche thermoplastique additionnelle disposée entre ladite couche VLDPE de scellement à la chaleur et ladite couche d'âme formant barrière à l'oxygène, et dans lequel ladite couche thermoplastique extérieure et ladite au moins une couche thermoplastique additionnelle sont indépendamment choisies parmi du polyéthylène linéaire faible densité avec une densité supérieure à 920 kg/m<sup>3</sup>, du polyéthylène linéaire haute densité, des copolymères d'éthylène comprenant les copolymères d'éthylène/vinyl acétate (EVA) et d'éthylène/alkyl acrylate où le groupe alkyl possède de 1 à 8 atomes de carbone, des copolymères éthylène/acide acrylique et des polymères ionomères.
2. Film selon la revendication 1, dans lequel le copolymère éthylène/alkyl acrylate est l'éthylène/butyl acrylate (EBA).
3. Film selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite couche barrière à l'oxygène est le PVDC.
4. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite couche thermoplastique extérieure et ladite au moins une couche thermoplastique additionnelle sont chacune choisies parmi des copolymères d'éthylène/vinyl acétate ayant une teneur en vinyl acétate de 4 à 30 % en poids.
5. Film selon la revendication 1, comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche PVDC formant barrière à l'oxygène, une couche intermédiaire de VLDPE, et une couche extérieure d'EVA.
6. Film selon la revendication 1, comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche d'âme EVOH formant barrière à l'oxygène, une couche intermédiaire de VLDPE, une couche externe d'EVA, et des couches adhésives interposées entre ladite couche EVOH et les couches qui lui sont adjacentes.
7. Film selon la revendication 1, comprenant au moins une couche de scellement à la chaleur de VLDPE, une couche adhésive, une couche d'âme EVOH formant barrière à l'oxygène, une couche intermédiaire comprenant un mélange de VLDPE et d'un polymère adhésif, et une couche extérieure d'EVA.
8. Film selon la revendication 6 ou 7, dans lequel ledit polymère adhésif et ladite couche adhésive comprennent un copolymère modifié obtenu en modifiant un copolymère d'éthylène et un carboxylate de vinyl ou un ester acrylique avec un acide carboxylique éthyléniquement insaturé ou un anhydride d'acide de celui-ci ou en modifiant encore ledit copolymère modifié avec un composé métallique.
9. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les couches VLDPE comprennent un polymère VLDPE choisi parmi des copolymères d'éthylène alpha-oléfine comprenant de 10 à 25% en poids d'au moins une alpha-oléfine ayant de 4 à 8 atomes de carbone par molécule.
10. Film selon la revendication 9, dans lequel lesdites couches VLDPE comprennent un mélange dudit polymère VLDPE avec jusqu'à 50% en poids sur la base de ladite couche, d'un autre polymère compatible avec le polymère VLDPE qui est choisi parmi du polyéthylène linéaire faible densité (LLDPE), du polyéthylène linéaire haute densité (LHDPE), du polyéthylène faible densité (LDPE), des copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA), l'EVA modifié par un acide, le polypropylène, des copolymères éthylène/propylène, des ionomères et des copolymères éthylène/alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> acrylate.
11. Film selon la revendication 1, qui a été biaxialement étiré grâce à quoi il est rendu rétrécissable à la chaleur.

12. Sac formé à partir du film selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 par scellement d'au moins deux parties de celui-ci disposées de telle façon que lesdites couches VLDPE de scellement à la chaleur soient en regard l'une de l'autre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**